



⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift

⑩ DE 41 11 990 A 1

⑤① Int. Cl. 5:

C 07 C 43/225

C 09 K 19/18

G 02 F 1/13

G 09 F 9/35

⑳ Aktenzeichen: P 41 11 990.8

㉑ Anmeldetag: 12. 4. 91

㉒ Offenlegungstag: 24. 10. 91

DE 41 11 990 A 1

③⑩ Inner Priorität: ③② ③③ ③①

19.04.90 DE 40 12 403.7

⑦① Anm lder:

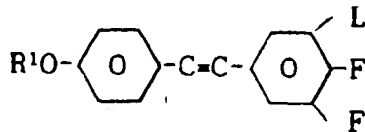
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:

Hittich, Reinhard, Dr., 6101 Modautal, DE; Krause,
Joachim, Dr., 6110 Dieburg, DE; Reiffenrath, Volker,
6101 Roßdorf, DE; Finkenzeller, Ulrich, Dr., 6831
Plankstadt, DE

⑤④ Di- und Trifluortolane

⑤⑦ Di- und Trifluortolane der Formel I,



worin

R¹ Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, und

L H oder F

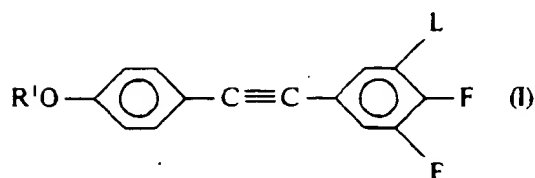
bedeutet,

eignen sich als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

DE 41 11 990 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Di- und Trifluortolane der Formel I



worin

R¹ Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, und

L H oder F

bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise auch geeignet für die Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Medien für TN-Displays mit hoher Verdrehung (z. B. 180° – 270°), d. h. für STN-Displays.

Ähnliche Verbindungen sind aus der JP 61/260031 bekannt, wobei jedoch die erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zu den dort beschriebenen Substanzen günstige nematische Phasenbereiche zeigen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen mit relativ hoher Doppelbrechung aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind. Diese Aufgabe wurde durch die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I gelöst.

Es wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Medien mit relativ großer optischer Anisotropie und positiv dielektrischer Anisotropie herstellbar. Die Substanzen der Formel I sind beispielsweise besonders bevorzugt für die Verwendung in Mischungen für STN-Displays.

Überraschend zeigte sich, daß der Zusatz von Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Medien liefert, die eine geringe Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung, hohen elektrischen Widerstand, gute Mischbarkeit mit anderen Flüssigkristallen und gute Tieftemperatur-Stabilität aufweisen. Darüber hinaus wird das für STN-Displays wichtige d/p-Fenster positiv beeinflusst.

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung nematischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Mediums zu optimieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Medien verwenden lassen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.

Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristall-Anzeigen, die derartige Medien enthalten. In Formel I bedeutet R¹ einen Alkylrest mit bis zu 9 C-Atomen, der geradkettig oder verzweigt sein kann. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl oder Nonyl.

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, 4-Methylhexyl.

Bei Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen umfaßt Formel I sowohl die optischen Antipoden als auch Racemate sowie deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

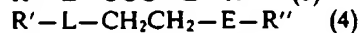
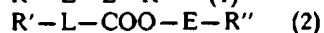
Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem

Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man entsprechende p-substituierte Brom- oder Iodbenzole in Gegenwart eines Katalysators, wie z. B. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, mit den entsprechenden Phenylacetylenen umsetzt, oder indem man in umgekehrter Weise p-Alkoxyphenylacetylene mit den entsprechenden di- oder trifluorsubstituierten Brom- oder Iodbenzolen umsetzt.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester oder Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Toluene und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:



In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus $-Phe-$, $-Cyc-$, $-Phe-Phe-$, $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-Pyr-$, $-Dio-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$ sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe $-Phe-Phe-$, $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$ und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe $-Phe-Cyc-$, $-Cyc-Cyc-$, $-G-Phe-$ und $-G-Cyc-$.

R' und R'' bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R'' $-CN$, $-CF_3$, F, Cl oder $-NCS$; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise neben Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1a, 2a, 3a, 4a und 5a (Gruppe 1) auch Komponenten aus der Gruppe der Verbindungen 1b, 2b, 3b, 4b und 5b (Gruppe 2), deren Anteile vorzugsweise wie folgt sind:

Gruppe 1: 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%,

Gruppe 2: 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 50%,

wobei die Summe der Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen und der Verbindungen aus den Gruppen 1 und 2 bis zu 100% ergeben.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die

flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekanntgewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. mp. = Schmelzpunkt, cp. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die organische Phase dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

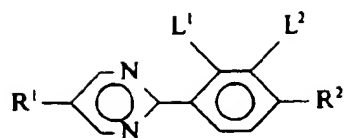
Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase: Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO · m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nT	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN · F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nF · F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
nOmFF	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	F	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H
nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
nNF	C_nH_{2n+1}	CN	F	H
nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H

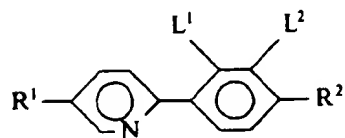
Tabelle A



5

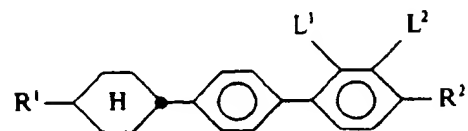
PYP

10



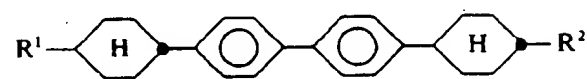
15

PYRP



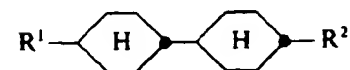
20

BCH



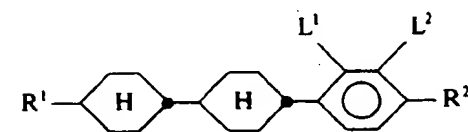
25

CBC



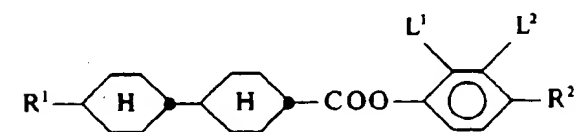
30

CCH



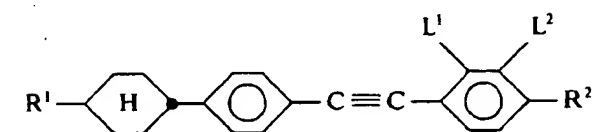
35

CCP



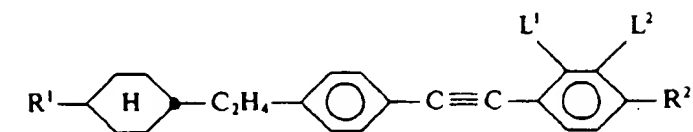
40

CP



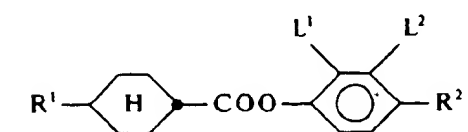
50

CPTP



55

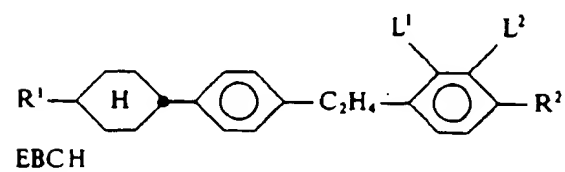
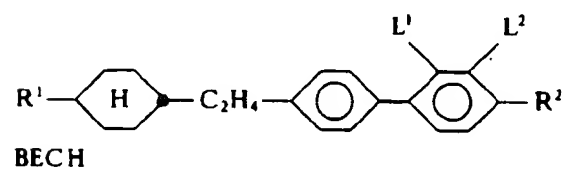
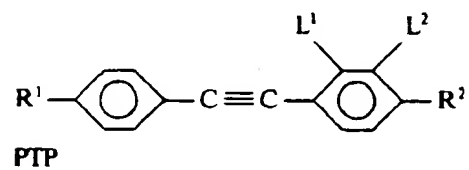
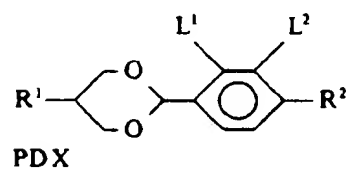
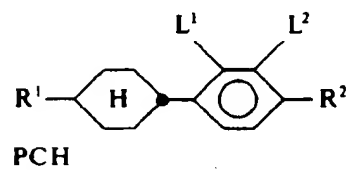
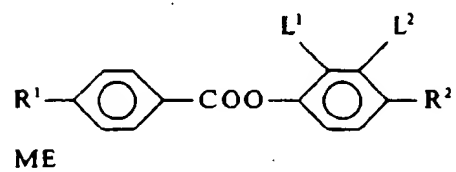
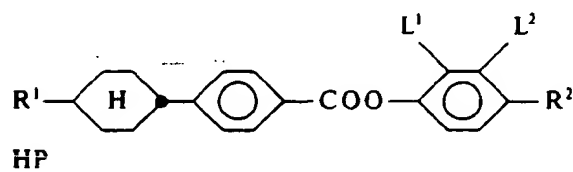
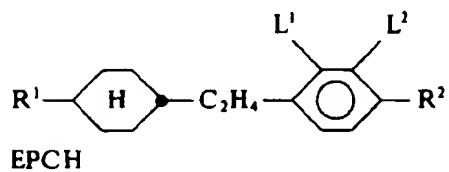
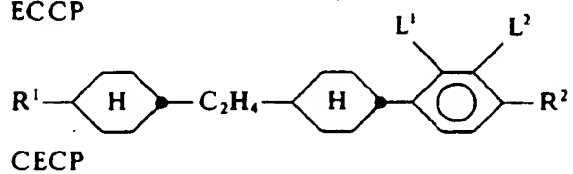
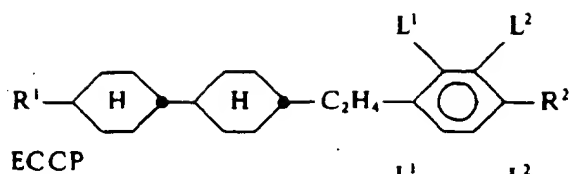
CEPTP



60

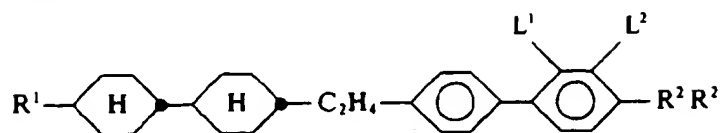
D

65

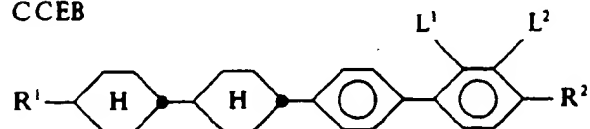




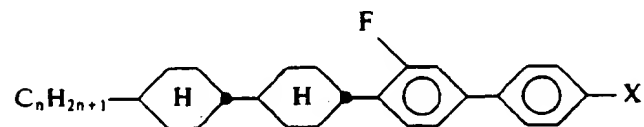
CPC



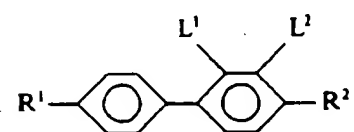
CCEB



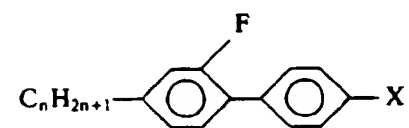
CCB



CCB-n.FX

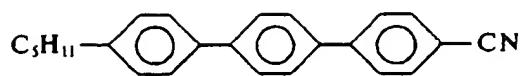


B

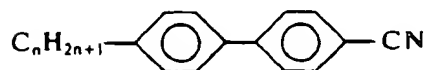


B-n.FX

Tabelle B



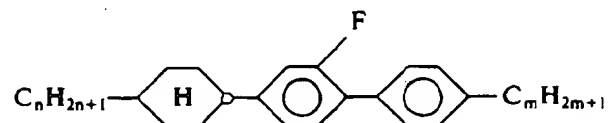
T15



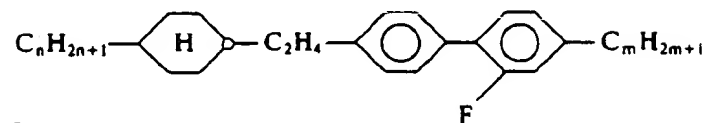
K3n



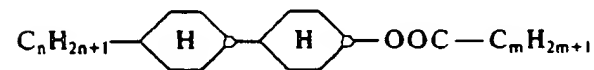
M3n



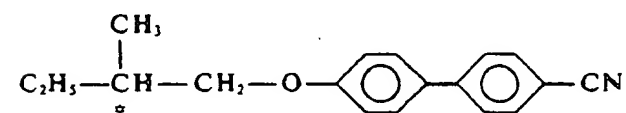
BCH-n.Fm



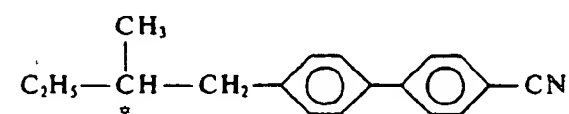
Inm



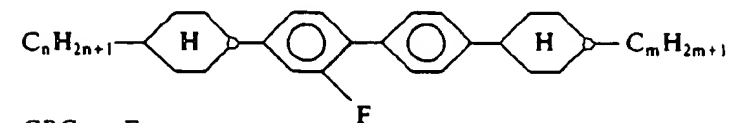
C-nm



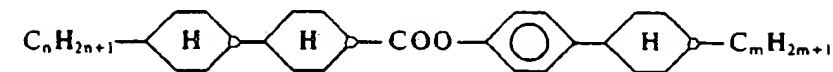
C15



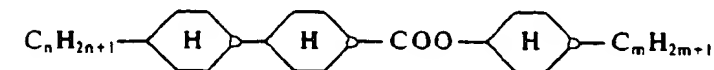
CB15



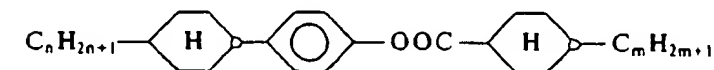
CBC-nmF



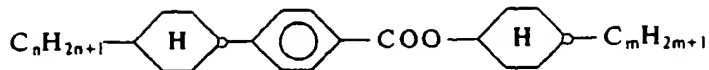
CCPC-nm



CH-nm

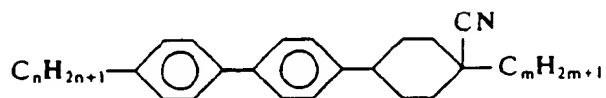


HD-nm



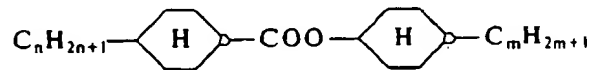
HH-nm

5



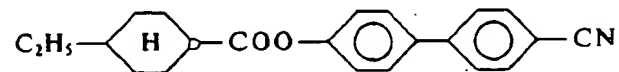
NCB-nm

10



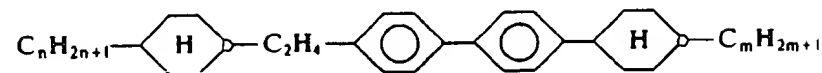
OS-nm

15



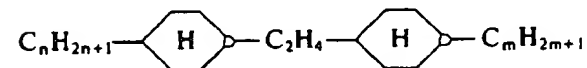
CHE

20



ECBC-nm

25



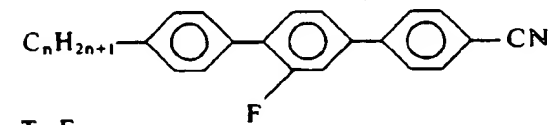
ECCH-nm

30



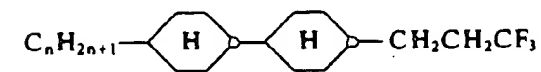
CCH-n1Em

35

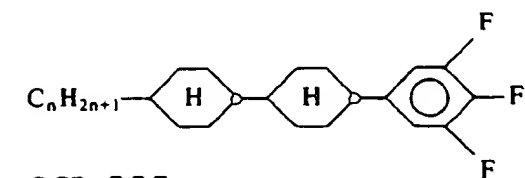


T-nFn

40

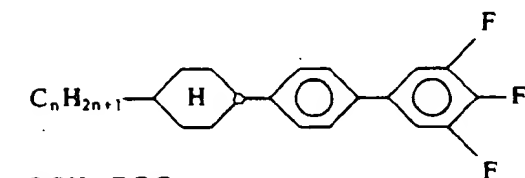
CCH-n2CF₃

45



CCP-nF.F.F.

50

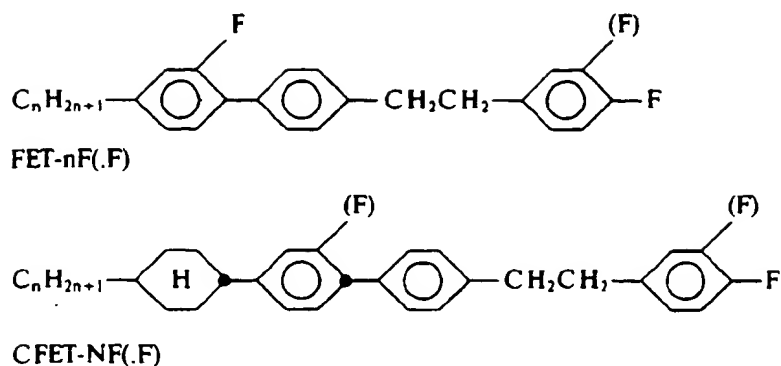


BCH-nF.F.F.

55

60

65



Beispiel 1

Ein Gemisch aus 0,02 m 4-Ethoxyphenylacetylen, 0,02 m 3,4-Difluoriodbenzol und 50 ml Triethylamin wird bei Raumtemperatur mit 0,4 mmol Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und 0,2 mmol CuI versetzt. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt das Reaktionsgemisch mit 100 ml Methyl-tert.-butylether, saugt ab und dampft die Lösung ein. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 3,4-Difluor-4'-ethoxy-tolan, K 67 I, $\Delta\epsilon = 11,18$.

Analog werden hergestellt:

3,4-Difluor-4'-methoxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-propoxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-butoxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-pentyloxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-hexyloxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-heptyloxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-octyloxy-tolan,
 3,4-Difluor-4'-nonyloxy-tolan.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 0,02 m 4-Butoxyphenylacetylen, 0,02 m 3,4,5-Trifluorbrombenzol und 50 ml Triethylamin wird bei Raumtemperatur mit 0,4 mmol Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und 0,2 mmol CuI versetzt. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur, verdünnt das Reaktionsgemisch mit Methyl-tert.-butylether, saugt ab und dampft die Lösung ein. Nach Reinigung durch Chromatographie und/oder Kristallisation erhält man 3,4,5-Trifluor-4'-butoxy-tolan.

Analog werden hergestellt:

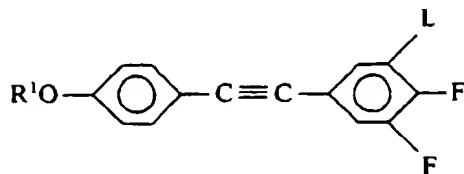
3,4,5-Trifluor-4'-methoxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-ethoxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-propoxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-pentyloxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-hexyloxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-heptyloxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-octyloxy-tolan,
 3,4,5-Trifluor-4'-nonyloxy-tolan.

Mischungsbeispiel

PCH-5F	9,0%	
PCH-6F	7,2%	
PCH-7F	5,4%	5
CCP-2OCF ₃	7,2%	
CCP-3OCF ₃	10,8%	
CCP-4OCF ₃	8,1%	
CCP-5OCF ₃	8,1%	10
PTP-2OF · F	10,0%	
BCH-3F · F	10,8%	
BCH-5F · F	9,0%	
ECCP-3OCF ₃	4,5%	
ECCP-5OCF ₃	4,5%	15
CBC-33F	1,8%	
CBC-53F	1,8%	
CBC-55F	1,8%	
T _c = 83,8°C		20
Δε = 5,8		
Δn = +0,113		
V _{20°C} = 14 mm ² /s		

Patentansprüche

1. Di- und Trifluortolane der Formel I,



worin

R¹ Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, und

L H oder F

bedeutet.

2. Di- und Trifluortolane nach Anspruch 1, worin R¹ Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl bedeutet.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

4. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

5. Flüssigkristallanzeige, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 4 enthält.

— Leerseite —